Aula 7

TEORIAS DE LIGAÇÃO APLICADA A COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO (PARTE II)

META

Apresentar algumas teorias de ligação aplicadas a compostos de coordenação.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
entender sobre as teorias do orbital molecular e a teoria do campo ligante;
correlacionar muitas propriedades observadas em compostos de coordenação.

PRÉ-REQUISITO

Entender os fundamentos da química de coordenação.
Compreender a teoria do orbital molecular.

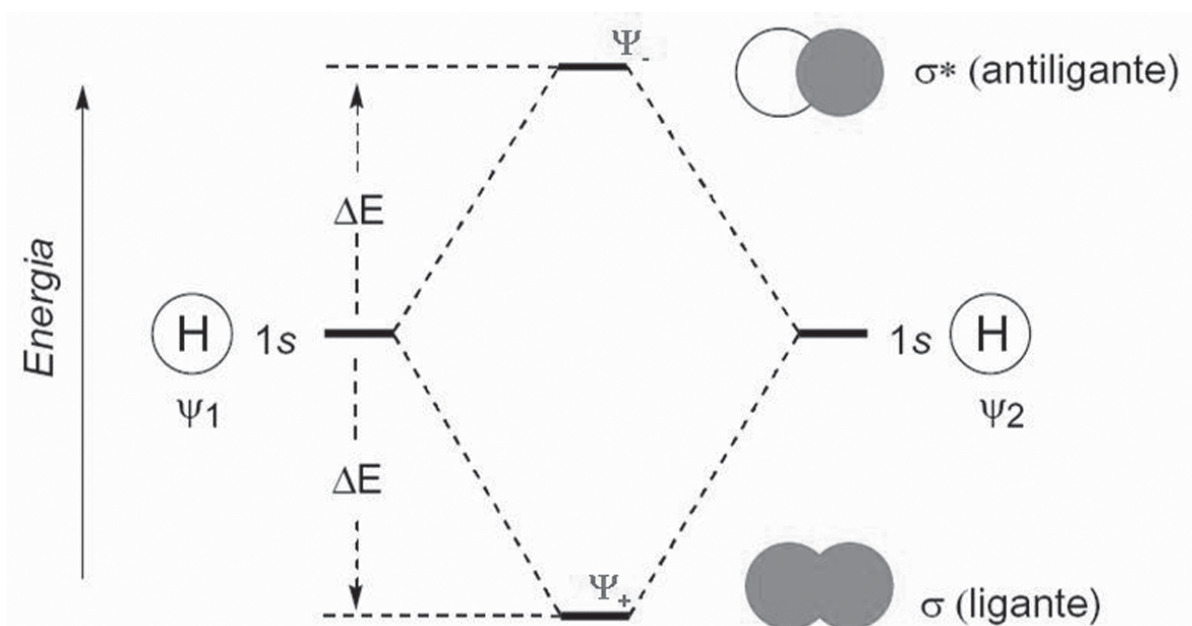



Diagrama de níveis de energia de OM para o H_2.

INTRODUÇÃO

Nesta aula veremos mais algumas teorias de ligação aplicadas a compostos de coordenação, a teoria do orbital molecular (TOM) e a teoria do campo ligante (TCL).

Embora a teoria do campo cristalino consiga explicar várias propriedades dos compostos de coordenação, ela ainda constituí uma simplificação muito grande sobre o que deve ocorrer na formação desses compostos, uma vez que discute todos os aspectos considerando, apenas, modificações verificadas nos orbitais d, provocadas por interações de natureza eletrostática com os ligantes. Por esse motivo, os químicos passaram a utilizar a teoria do orbital molecular (TOM) visando interpretar de forma mais completa (e mais realística) as propriedades dos compostos de coordenação.

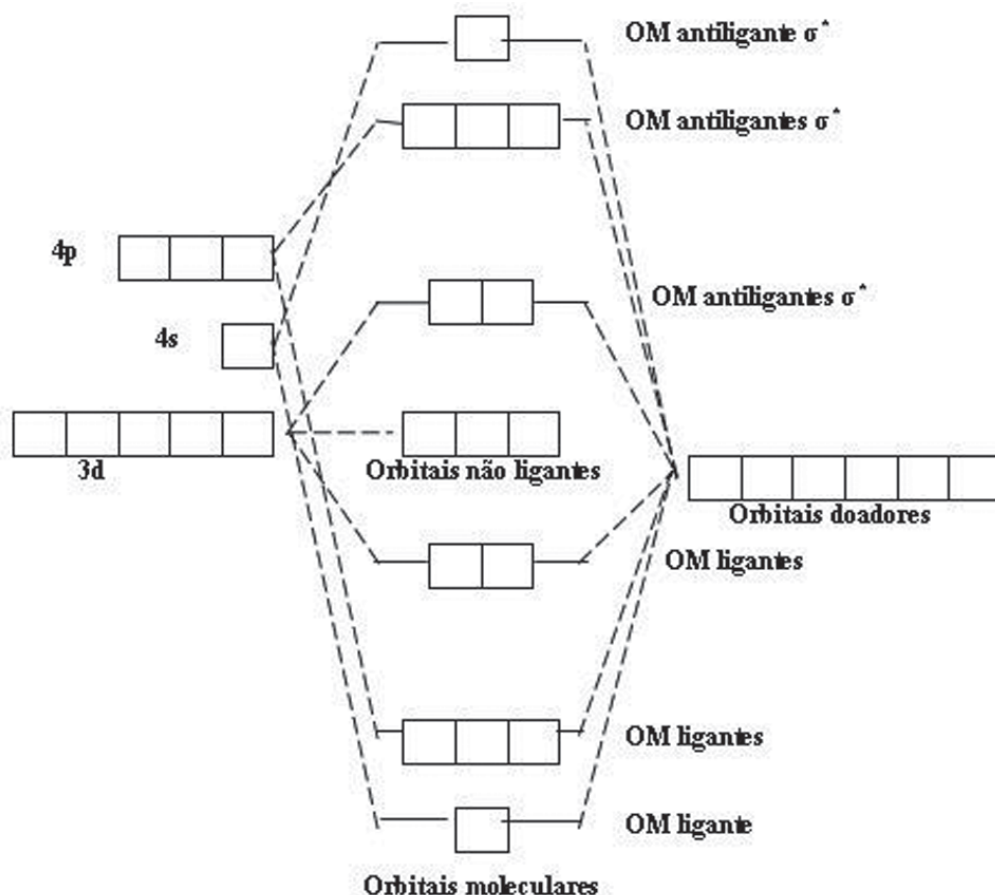



Diagrama de níveis de energia de OM para compostos de coordenação do tipo $[ML_6]^q$.

ASPECTOS GERAIS DA TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR

A teoria do orbital molecular discute a distribuição eletrônica nas moléculas de uma forma muito similar a como se discute a distribuição eletrônica nos átomos quando se emprega a teoria atômica moderna. Segundo esta teoria, ao invés de estar localizado ao redor de um átomo, os orbitais moleculares se estendem a molécula como um todo.

De acordo com essa teoria, quando dois átomos se aproximam até uma distância de equilíbrio entre as forças atrativas e repulsivas, estabelecendo uma ligação, os elétrons desses átomos passam a ocupar orbitais moleculares, que, em muitos aspectos, se assemelham aos orbitais atômicos. Assim, da mesma forma que os orbitais atômicos (s, p, d, f, ...) são caracterizados por um conjunto de números quânticos, os orbitais moleculares (s, p e d) também o são. De forma similar, a distribuição eletrônica nos orbitais moleculares, também, se faz de acordo com a regra de Hund e o princípio da exclusão de Pauli.

O tratamento teórico de dados relativos aos orbitais moleculares também se faz através da equação de Schorodinger, a qual fornece resultados apenas aproximados. Ou seja, como é muito difícil calcular os orbitais moleculares a partir destes princípios básicos, a aproximação habitual consiste no emprego do método de combinação linear de orbitais atômicos (CLOA) para formação dos orbitais moleculares. Uma combinação linear é uma soma com coeficientes ponderais.

A forma dos orbitais moleculares pode ser deduzida de forma aproximada a partir da forma dos orbitais atômicos de valência dos átomos que compõem a molécula. Na Figura 1 são apresentados algumas combinações lineares (soma e subtração) de orbitais atômicos s e p para originar os orbitais moleculares. Os resultados destas e de outras combinações já devem ter sido discutidos na disciplina Química dos Compostos Inorgânicos I.

Segundo a teoria do orbital molecular, *n* orbitais atômicos se combinam para formar *n* orbitais moleculares. Neste caso as funções de onda dos orbitais atômicos são combinadas matematicamente para produzir as funções de onda dos orbitais moleculares resultantes. A Figura 1 ilustra possíveis combinações entre seis orbitais atômicos para originar seis orbitais moleculares.

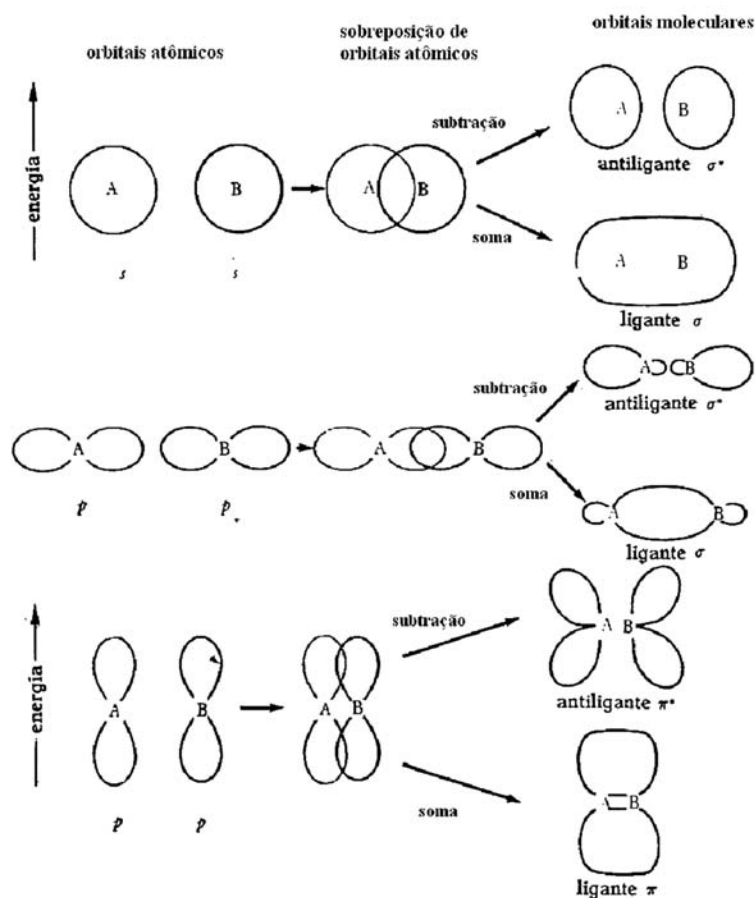



Figura 1. Formação de orbitais moleculares pelo método CLOA.

TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR APLICADA A COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

A teoria dos orbitais moleculares tem adquirido cada vez mais popularidade entre os químicos. Pois, embora a teoria do campo cristalino consiga explicar várias propriedades dos compostos de coordenação, ela ainda constitui uma simplificação muito grande sobre o que deve ocorrer na formação desses compostos de coordenação, uma vez que discute todos os aspectos considerando, apenas, modificações verificadas nos orbitais d, provocadas por interações de natureza eletrostática com os ligantes. Ou seja, enquanto a teoria do campo cristalino (TCC) supõe que as ligações metal-ligante têm caráter iônico, a teoria do orbital molecular (TOM) incorpora a ligação covalente. Por esse motivo, os químicos passaram a utilizar a teoria do orbital molecular (TOM) visando interpretar de forma mais completa (e mais realística) as propriedades dos compostos de coordenação.

O tratamento teórico de dados relativos aos orbitais moleculares de ligações metal-ligante através da equação de Schorodinger, além de bem

mais complexo do que já é para orbitais atômicos fornece resultados, apenas, aproximativos. Porém, existem evidências experimentais bastante consistentes, que indicam haver compartilhamento de elétrons entre os ligantes e os metais nos compostos de coordenação, o que justifica ou torna necessário o uso da teoria do orbital molecular no estudo dessas substâncias.

Nos complexos e nos adutos o número de orbitais dos níveis de valência dos átomos centrais e dos ligantes é bastante grande, o que causa dificuldade para a aplicação da teoria do orbital molecular. Porém, é possível se simplificar os procedimentos, sem perdas significativas de conteúdo para efeito das interpretações das ligações nesses compostos. Essas simplificações consistem em se considerar, apenas, os orbitais diretamente envolvidos nas ligações. Assim, para o ligante fluoreto (F^-), por exemplo, que tem quatro orbitais no nível de valência, pode-se usar só o orbital diretamente coordenado ao átomo central.

Deve-se, porem, tomar cuidados para não cometer erros na definição dos orbitais a serem usados na construção dos diagramas de energias de orbitais moleculares, bem como não errar na própria construção dos diagramas. Para isso, você deve adotar os seguintes procedimentos:

a) Inicialmente defina a geometria do complexo ou do aduto, tendo como objetivo identificar os orbitais envolvidos diretamente nas ligações;

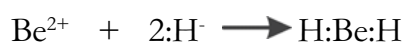
b) Em seguida, selecione os orbitais do átomo central e dos ligantes envolvidos diretamente nas ligações metal-ligante;

c) Ao iniciar a construção do diagrama de energia dos orbitais moleculares, posicione os orbitais do átomo central no lado esquerdo e os orbitais dos ligantes no lado direito do diagrama. Lembre-se que os orbitais do átomo central devem ser posicionados em níveis mais altos de energia dos que os orbitais dos ligantes;

d) Por fim, introduza os orbitais moleculares no diagrama de modo a expressar as suas energias.

Uma forma bastante conveniente, pela sua simplicidade, para mostrar a aplicação da teoria do orbital molecular à compostos de coordenação, é descrita por J. E. Huheey (Inorganic Chemistry) da seguinte forma:

Mesmo que o BeH_2 não seja um composto de coordenação, considere-se que a sua formação ocorra por um mecanismo típico de formação de compostos dessa natureza. Ou seja: que o Be^{2+}, com os orbitais de valência (2s e 2p) atuando como receptores de elétrons (ácido de Lewis) e o hidrogênio, na forma de hidreto (H^-), com orbital 1s cheio, funcionando como base de Lewis, doando um par de elétrons:

$$Be^{2+} + 2{:}H^- \longrightarrow H{:}Be{:}H$$

A combinação linear dos orbitais atômicos de valência do ácido e da base tem como resultado os orbitais moleculares formados entre o berílio e o hidreto, mostrados na Figura 2.

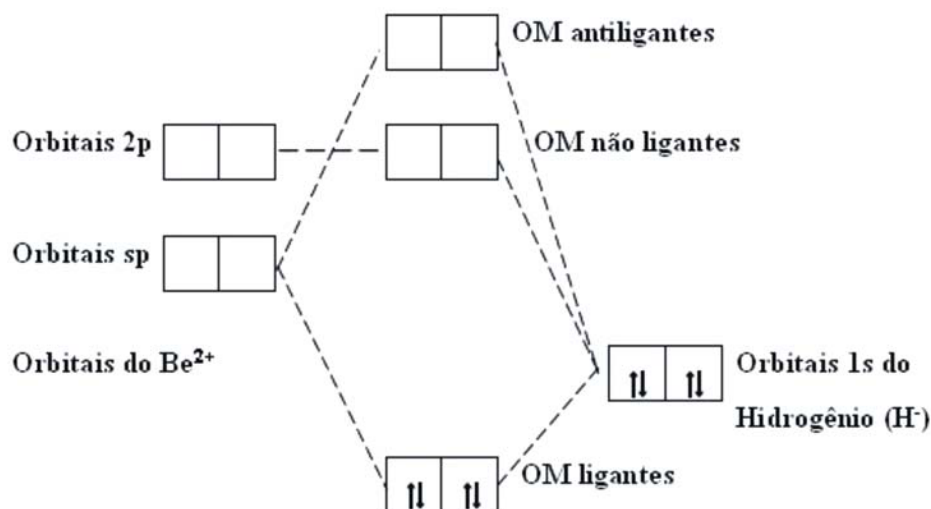



Figura 2. Orbitais atômicos e moleculares do BeH_2.

O tratamento dado aqui à formação de BeH_2, é o mesmo que pode ser usado na descrição dos orbitais moleculares de um verdadeiro composto de coordenação, seja ele neutro, do tipo $[ML_n]$, ou iônico, como $[ML_n]^{q-}$.

COMPARAÇÃO ENTRE A TEORIA DO CAMPO CRISTALINO E A TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR

Tomando-se como exemplo um complexo hipotético $[ML]^+$ o qual contem um íon M^+, funcionando como ácido de Lewis, hibridizado em sp e contem um elétron nesses orbitais, e por um ligante molecular L que contém um par de elétrons disponível para doação, funcionando como base de Lewis.

No íon M^+ isolado, os dois orbitais híbridos sp são degenerados. Mas, de acordo com a TCC, durante a coordenação, eles perdem essa característica, cada um se afastando do centro de eletrostático de cargas opostas em sentidos opostos, de modo a mantê-lo inalterado. Com isso, os orbitais sp irão adquirir a configuração mostrada na Figura 3.

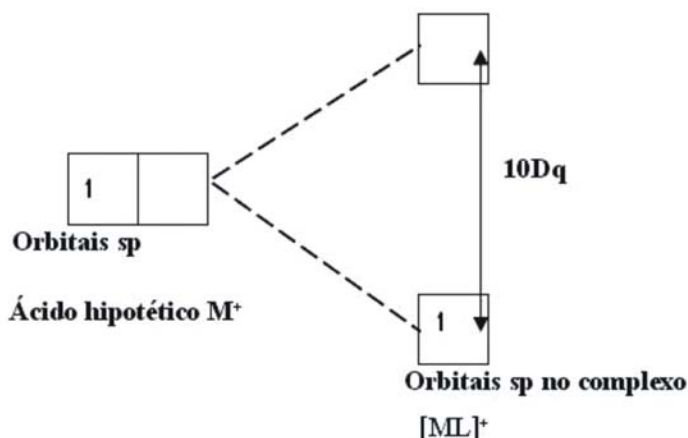



Figura 3. Desdobramento dos orbitais sp no complexo $[ML]^+$, segundo a TCC.

Pela Teoria do orbital molecular, a formação do complexo pode parecer diferente, mas o resultado é semelhante. Neste caso, os orbitais envolvidos na ligação, que são dois orbitais sp e o orbital do ligante, se combinam de duas formas, originando os orbitais moleculares ligante e antiligante. O outro orbital sp fica como não ligante, conforme é mostrado na Figura 4.

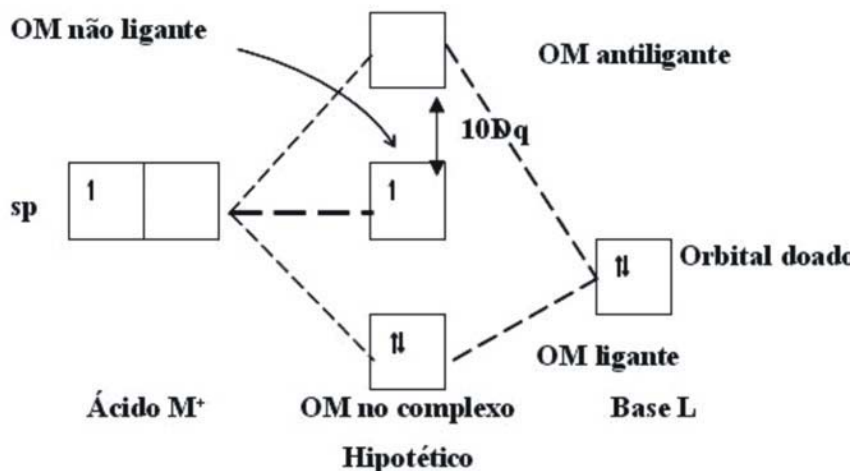



Figura 4. Orbitais atômicos e moleculares do ácido M^+, da base L e do complexo hipotético $[ML]^+$, segundo a TOM.

Comparando os dois diagramas, pode-se ver que os resultados são quantitativamente semelhantes. Logicamente existem diferenças, uma vez que a teoria do orbital molecular introduz outros orbitais (além dos orbitais d) como participantes das ligações metal-ligante. Porém, vale ressaltar que, as energias dos orbitais dos ligantes tornam-se menores à medida que as respectivas eletronegatividades diminuem, em relação aos orbitais sp do metal, e, com isto, os diagramas de energias dos orbitais moleculares se tornam ainda mais parecidos com aqueles resultantes da TCC.

ORBITAIS MOLECULARES DE ALGUNS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO OCTAÉDRICOS

A aplicação da teoria do orbital molecular no estudo de compostos de coordenação é feita de forma semelhante ao que se faz para moléculas mais simples. A diferença está no fato de que, nos compostos de coordenação, além dos orbitais atômicos, orbitais moleculares também podem ser envolvidos na formação das ligações. Com isso, o modelo teórico utilizado para gerar os orbitais moleculares passa a ser a combinação linear de orbitais atômicos e moleculares (CLOA-OM).

Esse modelo é razoavelmente complexo em virtude de incluir quase todos os orbitais de valência do metal e dos ligantes, freqüentemente pode ser simplificado, considerando-se, apenas, os orbitais diretamente envolvidos nas ligações metal-ligante. Assim, um sistema octaédrico pode ser discutido com base num diagrama como o apresentado na Figura 5.

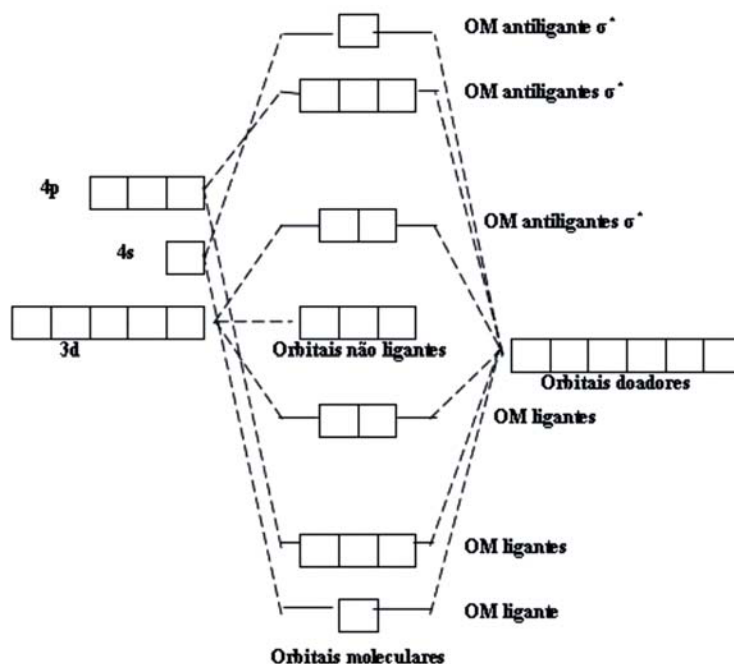



Figura 5. Diagrama de níveis de energia de orbitais moleculares para compostos de coordenação do tipo $[ML_6]^q$.

A construção dos diagramas de orbitais moleculares pode ser sintetizada nas seguintes etapas:

I. Definição da geometria do composto;

II. Seleção dos orbitais atômicos e moleculares envolvidos nas ligações metal-ligante;
III. Operações matemáticas com a combinação linear dos orbitais atômicos e moleculares envolvidos nas ligações metal-ligante;
IV. Construção do diagrama de energias dos orbitais moleculares do composto de coordenação, resultantes das combinações lineares.

Para aplicação desse procedimento, suponha-se um complexo octaédrico que tenha como átomo central, um elemento da primeira série de transição, cujos orbitais de valência são 3d, 4s e 4p. Na formação do complexo, esses orbitais podem interagir com os orbitais s e p dos ligantes que tenham a mesma simetria.

Nessas interações pode-se admitir que as energias dos orbitais passíveis de participar das ligações metal-ligante estão na seqüência:

$$\sigma \text{ ligante} < \pi \text{ ligante} < 3d < 4s < 4p.$$

Em princípio as energias dos orbitais dos ligantes são mais baixas do que as dos metais, uma vez que, em geral, os átomos ligantes são sempre, bastante eletronegativos.

Da mesma forma que em compostos mais simples, na formação das ligações nos compostos de coordenação, as participações dos orbitais do metal e dos ligantes na composição dos orbitais moleculares são tanto maiores quanto mais próximas sejam as suas respectivas energias.

Observa-se, ainda, que os orbitais moleculares de ligação do tipo σ são mais estáveis do que os do tipo π. Já os orbitais de antiligação σ são menos estáveis do que os π.

Em compostos octaédricos a combinação dos orbitais das espécies participantes gera um diagrama de energias de orbitais moleculares como o apresentado na Figura 5. Analisando-se esse diagrama apresentado, verifica-se que nele estão representados os orbitais do átomo central e os orbitais dos ligantes, envolvidos na formação das ligações σ, e os orbitais moleculares resultantes da combinação destes em sistemas octaédricos. Neste diagrama, observam-se peculiaridades como:

- Os OM ligantes têm energias inferiores às energias de qualquer dos orbitais que lhe deram origem;
- Os OM antiligantes têm energias superiores às energias de qualquer dos orbitais que lhe deram origem;
- Os OM não-ligantes têm energias iguais às dos orbitais que lhes originaram;
- As energias dos OM ligantes ficam mais próximas das energias dos orbitais dos ligantes e as energias dos OM antiligantes, situam-se mais próximas das energias dos orbitais do metal.

Vale destacar que outros orbitais do metal e do ligante podem ser incluídos na construção do diagrama de energias dos orbitais moleculares dos compostos de coordenação, o que não foi feito para simplificá-lo. Esta simplificação, porém, não causa problemas para a aplicação do modelo em vários tipos de estudos. De qualquer modo, vale lembrar que um ligante como o cloreto tem quatro orbitais cheios no nível de valência (o 3s e os 3p). Destes, o orbital **s** e um dos orbitais π (p_z) podem estabelecer ligações do tipo σ com o átomo central. Os outros dois orbitais π (p_x e p_y) podem estabelecer ligações do tipoπ. Na Figura 5, porém, considerou-se, apenas, um desses orbitais. Se os outros três fossem colocados, apareceriam no diagrama como orbitais π ou como não-ligantes.

Para se fazer a distribuição eletrônica nos diagramas de energias de orbitais moleculares se utiliza o princípio da exclusão de Pauli e a regra de Hund, de forma semelhante a que se usa para a distribuição eletrônica nos átomos.

Considere um elemento da primeira série de transição formando um complexo octaédrico, como, por exemplo, o $[CoF_6]^{3-}$, no caso desse complexo, a distribuição eletrônica nos orbitais moleculares pode ser a que está mostrada na Figura 6.

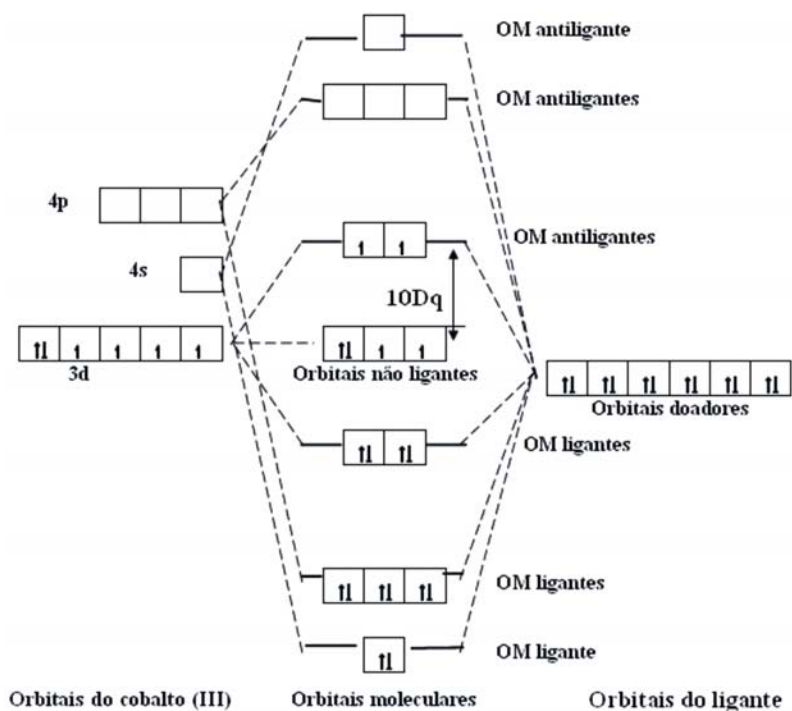



Figura 6. Diagrama de níveis de energia de orbitais moleculares para o complexo $[CoF_6]^{3-}$.

Pode-se verificar que essa distribuição eletrônica não contradiz a que se faz com base na teoria do campo cristalino, onde a distribuição nos orbitais t_{2g} e e_g é a mesma (t^4_{2g}, e^2_g) e, conseqüentemente, oferece as mesmas interpretações sobre algumas propriedades do complexo, tais como espectro de absorção eletrônica, características magnéticas cor, entre outras.

Por fim, vale lembrar que o ligante (F^-) deste complexo, apresenta no seu nível de valência os orbitais 2s e 2p que, se colocados no diagrama de orbitais moleculares, apareceriam como orbitais não-ligantes cheios.

Outro exemplo em que se pode ver semelhança com a aplicação da teoria do campo cristalino, é o diagrama de orbitais moleculares do $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, mostrado na Figura 7. Neste composto, o ligante (NH_3) dispõe, apenas, de um orbital no seu nível de valência, capaz de estabelecer ligação, já que os outros três estão comprometidos pelas ligações com os átomos de hidrogênio.

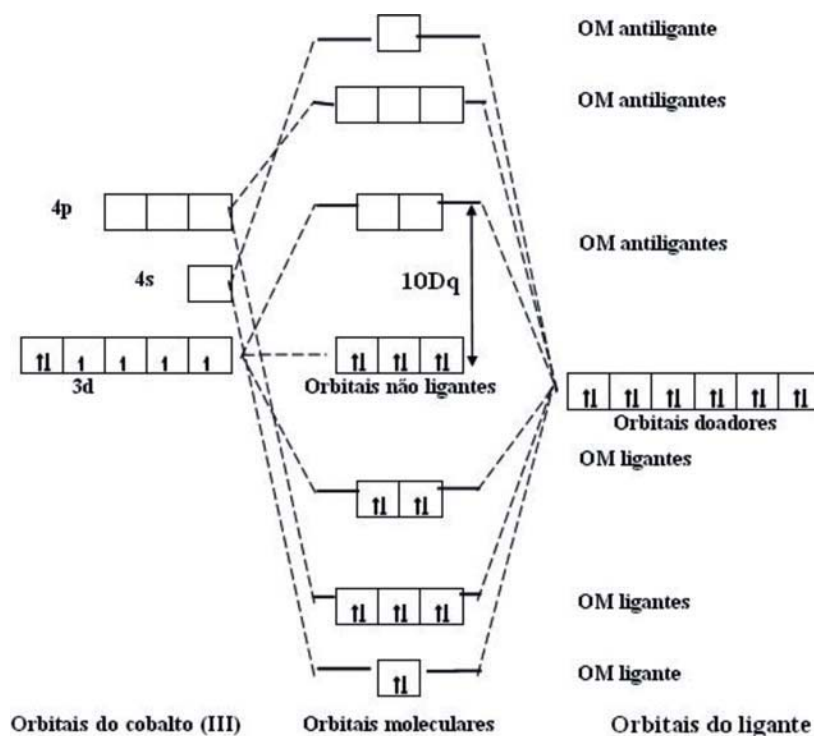



Figura 7. Diagrama de níveis de energia de orbitais moleculares para o complexo $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.

Os orbitais atômicos do Co^{3+} usados para formar orbitais moleculares (OM) são os orbitais $3dz^2$, $3d_{x2-y2}$, 4s, $4p_x$, $4p_y$ e $4p_z$. Um orbital atômico de cada NH_3, contendo um par de elétrons, também participa da formação dos orbitais moleculares. Há, pois, 12 orbitais atômicos que se combina para formar 12 orbitais moleculares (seis OM ligantes e seis OM antiligantes). Os 12 elétrons provenientes dos seis pares isolados dos ligantes são colocados nos seis OM ligantes. O íon Co^{3+} possui outros orbitais d: $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$. Estes orbitais formam OM não-ligantes. Como vemos no diagrama, todos os OM antiligantes estão vazios. Podemos prever que o composto seja diamagnético, já que todos os elétrons estão emparelhados.

Neste diagrama também se observa que a distribuição eletrônica nos orbitais t_{2g} e e_g é igual a obtida com a aplicação da teoria do campo cristalino. Verifica-se, igualmente, a mesma diferença na dimensão de 10

Dq, encontrada quando se usam a teoria do campo cristalino para se estudar esses dois complexos.

Mesmo usando-se o modelo simplificado, o tratamento teórico utilizado na teoria do orbital molecular não pode ser simples, uma vez que envolve a resolução de equações bastante complexas. Essa razão faz com que, freqüentemente, os químicos usem a teoria do campo cristalino para resolver problemas relacionados às interações metal-ligante.

APLICAÇÃO DA TOM PARA EXPLICAÇÃO DE ORBITAIS MOLECULARES π EM COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Já foi visto que admitir-se a existência de ligações p metal-ligante em compostos de coordenação é bastante conveniente como suporte à teoria da ligação de valência. Essas ligações podem ser feitas entre orbitais d do metal com orbitais p ou d do átomo coordenante ou, ainda, com orbitais p antiligantes do ligante. O requisito para isso é que os orbitais envolvidos tenham simetria adequada, possibilitando superposição dos mesmos. Isso pode acontecer, por exemplo, com orbitais de simetria t_{2g}, com a participação de orbitais d_{xy} do metal e um orbital antiligante de uma carbonila, conforme é mostrado na Figura 8.

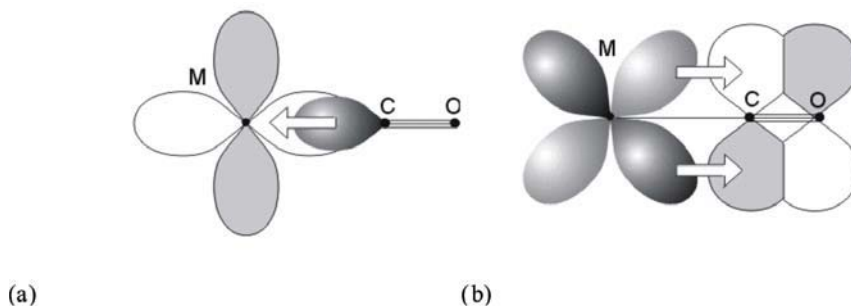



Figura 8. Ligações (a) σ e (b) π (retrodoativa) numa carbonila metálica.

Esse tipo de interação mostrado na Figura 8b, em que o ligante aceita carga dos orbitais d ocupados do metal em seus orbitais pi antiligante π é conhecido como ligação π retrodoativa. Em alguns compostos a ligação π retrodoativa é pouco importante.

No $[CoF_6]^{3-}$, cujo diagrama de orbitais moleculares σ já foram mostrados, os orbitais d_{xy}, d_{xz} e d_{yz} do metal (de simetria t_{2g}) podem interagir com os orbitais 2p do ligante (também de simetria t_{2g}). Porém, como o fluoreto é mais eletronegativo do que o cobalto, os seus orbitais 2p terão energia bem menor do que os 3d do metal. Nessa condição, o orbital de ligação formado terá energia próxima à energia do orbital do 2p do fluoreto e o antiligante ficará próximo ao nível de energia do orbital 3d do metal, como é mostrado na Figura 9.

Como os orbitais 2p dos ligantes estão cheios, seus elétrons passarão a ocupar os orbitais moleculares π (t_{2g}) e os elétrons d do metal ocuparão os orbitais moleculares π, de energia mais elevada. Isso pode ocorrer devido à estabilização causada pela ocupação dos orbitais π com os elétrons 2p do ligante.

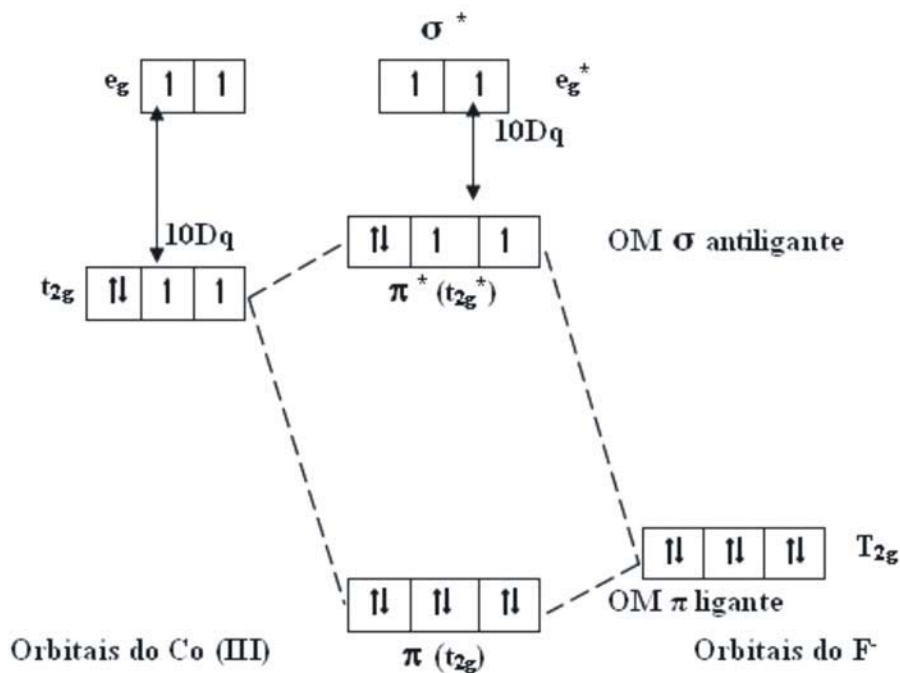



Figura 9. Diagrama de energias de orbitais moleculares p do $[CoF_6]^{3-}$.

Considerando-se que os orbitais e_g, não mudam de energia, o valor de 10Dq deve diminuir com o estabelecimento da ligação p. Isto explica porque o fluoreto é um dos ligantes mais fracos dentro da série espectroquímica.

Por outro lado, em compostos com ligantes que apresentem orbitais vazios e com simetrias adequadas (como o caso apresentado na Figura 8), as ligações σ podem tornar-se bastante significativas. Isto ocorre com ligantes como CO, CN^-, R_3P, R_2S, entre outros (R são radicais como H, F, CH_3, fenil ou outros), gerando diagramas de energias como o apresentado na Figura 10, que mostra os orbitais atômicos e moleculares do tipo σ envolvidos na ligação de um metal com configuração d^6 e três carbonilas.

Neste caso, como os orbitais σ de ligação formados apresentam energias bem menores do que as energias dos orbitais do ácido e da base isolados, todos os elétrons d ocuparão os orbitais σ de ligação formados.

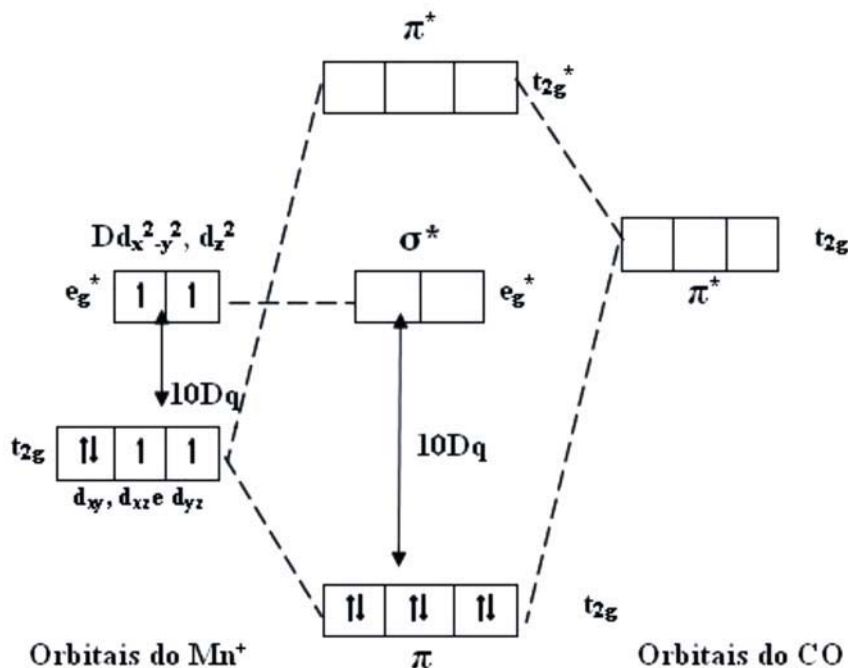



Figura 10. Diagrama de energias de orbitais moleculares do $[Mn(CO)_6]^+$.

Este modelo mostra que ocorre um grande aumento no valor de 10Dq, que é comprovado experimentalmente por várias técnicas de investigação científica, e explica porque a carbonila é um dos mais fortes ligantes dentro da série espectroquímica.

No caso de compostos com R_3P, apesar deste ligante ser muito parecido com R_3N (pois o tanto P quanto o N estão hibridizados, aproximadamente, em sp^3), o comportamento dos dois grupos de ligantes como aceptores σ é bastante diferente. Isto ocorre porque o fósforo tem os orbitais 3d, no nível de valência, vazios. Assim, após a formação de uma ligação σ **M-P**, pode ocorrer uma interação do tipo **π**

entre os orbitais t_{2g} do metal e do ligante. Como, em geral, os metais estão carregados positivamente, pode-se dizer que a eletronegatividade nos orbitais t_{2g} do metal é maior do que no fósforo, ficando o primeiro num nível de energia menor do que o segundo. Com isso, o diagrama de energia dos **OM** deve ser semelhante ao tipo mostrado na Figura 10.

Já para compostos com R_3N, esta possibilidade não existe, o que faz com as aminas não sejam boas aceptoras **π**, sendo, porém bases de Lewis razoavelmente fortes.

ORBITAIS MOLECULARES DE ALGUNS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO TETRAÉDRICOS:

Os diagramas e energia de orbitais moleculares de compostos de coordenação tetraédricos podem ser derivados através de um procedimento semelhante ao que foi usado para complexo octaédrico.

No caso de complexos tetraédricos contendo um íon de metal de transição d da primeira série, os quatro orbitais do ligante s e os nove orbitais do metal (3d, 4s e 4p) estarão envolvidos para a formação dos orbitais s da ligação metal-ligante.

Para formação dos orbitais p, devem ser incluídos os orbitais dos ligantes cuja simetria seja adequada para formar esse tipo de orbital, que pode ser o p_z, por exemplo, se o ligante for um haleto.

A Figura 11 mostra um diagrama de energia de orbitais moleculares de um complexo tetraédrico, o do $[CoCl_4]^{2-}$. Deve-se destacar, porém, que a semelhança do que foi visto para compostos de simetria octaédrica, aspectos observados nos diagramas obtidos pela teoria do campo cristalino são preservados quando se analisa pela teoria do orbital molecular. O que sugere a convergência de interpretação sobre propriedades físicas e químicas através das duas teorias (TOM e TCC).

O tratamento dos orbitais moleculares pode ser aplicado a outros tipos de geometria, tais como quadrado planar, trigonal plano, linear, etc, as a simplicidade dos diagramas de níveis de energia se perde rapidamente ao passar para sistemas de menor número de coordenação.

Sobre os compostos quadrados planares, podem ser feitas considerações semelhantes às feitas sobre compostos octaédricos, porém com interações nulas sobre o orbital d_{z^2} e muito pequenas sobre orbitais que contenham a componentes z.

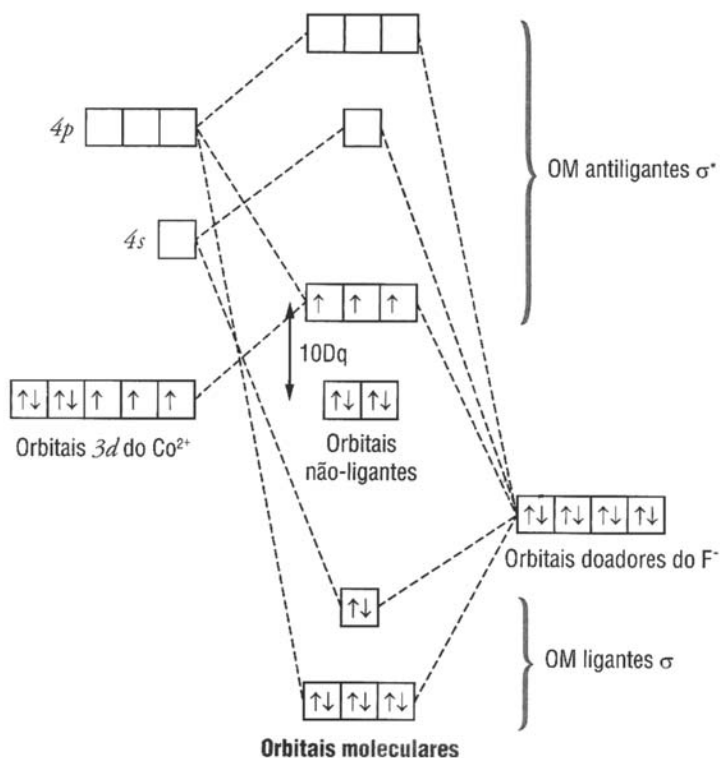



Figura 11. Diagrama de energia de orbitais moleculares do composto $[CoCl_4]^{2-}$.

TEORIA DO CAMPO LIGANTE

Apesar da teoria do campo cristalino possibilitar boas interpretações sobre espectros, parâmetros termoquímicos e propriedades magnéticas, pode-se deduzir que, pela sua simplicidade, esse modelo deve ser incompleto, uma vez que trata os ligantes apenas como cargas pontuais atraindo-se por forças eletrostáticas, não levando em consideração outras possibilidades de interações entre ligantes e os átomos centrais, como acontece nas ligações entre quaisquer átomos.

Diante dessa realidade, e considerando que alguns dados experimentais não podem ser interpretados tendo como base apenas a TCC, a partir de 1950 os químicos passaram a fazer outras considerações com relação às interpretações desses dados. Essas inovações incluíam a possibilidade de interações entre orbitais dos ligantes e os orbitais d do átomo central. Com essa modificação, a teoria do campo cristalino ficou conhecida como teoria do campo ligante.

A teoria do campo ligante, que é uma aplicação da teoria do orbital molecular que se concentra nos orbitais do átomo metálico central, fornece uma ferramenta mais substancial para o entendimento do 10 Dq. A estratégia para descrever os orbitais moleculares de um complexo metálico segue procedimentos similares a aqueles descritos. Os orbitais de valência do metal e do ligante são usados para gerar combinações lineares formadas por simetria e então usando as energias empíricas e considerações de sobreposição, estima-se as energias relativas dos OM. A ordem estimada pode ser verificada e ajustada mais precisamente por comparação com os dados experimentais (particularmente, absorção óptica e espectroscopia fotoeletrônica e espectroscopia de ressonância de spin).

Com essas modificações sugeridas na década de 50, a teoria do orbital molecular já vinha sendo usada em estudos sobre os compostos de coordenação, mas era pouco utilizada, em virtude de sua maior complexidade diante da TLV ou da TCC. Assim, pode-se considerar que o surgimento da teoria do campo ligante, incorporando novos elementos de raciocínio à TCC, consiste num passo importante para popularizar e consolidar o uso da teoria do orbital molecular em estudos sobre compostos de coordenação.

CONCLUSÃO

Nesta aula foi realizado o estudo de algumas das teorias de ligação aplicada a compostos de coordenação. Como principais tópicos abordados podemos destacar:
- Aspectos gerais da teoria do orbital molecular;
- Teoria do orbital molecular aplicada a compostos de coordenação;
- Comparação entre a teoria do campo cristalino e a teoria do orbital molecular;
- Orbitais moleculares de alguns compostos de coordenação octaédricos;
- Aplicação da teoria do orbital molecular para explicação de orbitais moleculares p em compostos de coordenação;
- Orbitais moleculares de alguns compostos de coordenação tetraédricos;
- Teoria do campo ligante.

Assim, espera-se que esta aula tenha compreendido como pode ser representado os diagramas de níveis de energia de orbitais moleculares segundo a teria do orbital molecular (TOM) e a relação deste com os níveis de energia dos complexos segundo a teoria do campo cristalino (TCC).

RESUMO

Nesta aula são discutidos aspectos relativos à aplicação da teoria do orbital molecular em estudos das ligações nos compostos de coordenação. Foram apresentadas correlações entre essa teoria e as teorias de ligação de valência e do campo cristalino, enfocando pontos comuns e suas diferenças entre as mesmas. Analisaram-se construções e aplicações de diagramas de energias de orbitais moleculares sigma e pi em complexos ou adutos octaédricos, mostrando a importância desses dois tipos de ligação na estabilização dos compostos de coordenação. Por fim, foi apresentado o diagrama de energia de orbitais moleculares de espécies tetraédricas, verificando-se que, para este, também existe convergência para resultados obtidos pela teoria do campo cristalino.

AUTO-AVALIAÇÃO

1. O que estabelece a teoria do orbital molecular para explicar as ligações covalentes entre os átomos? Como esta teoria se aplica no estudo dos compostos de coordenação?
2. Descreva as etapas a serem desenvolvidas para a construção dos diagramas de energia de orbitais moleculares em compostos de coordenação.
3. Construa diagramas de energia dos orbitais moleculares de um complexo octaédrico e de um tetraédrico.
4. Faça um resumo das principais similaridades e diferenças entre a TCC e a TOM.
5. Represente as configurações eletrônicas dos seguintes complexos com base na TOM:
a) $[Co(H_2O)_6]^{3+}$
b) $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$
c) $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$
d) $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$
6. Faça a distribuição eletrônica do $[NiBr_4]^{2-}$ usando um diagrama de energia de orbitais moleculares.
7. O que é necessário para um ligante funcionar como p receptor?
8. Mostre esquematicamente com base na TOM, casos de formação de ligações p (pi) com diminuição e com aumento de 10 Dq.
9. Classifique os seguintes ligantes como (pi) aceptores ou p (pi) doadores:
a) NH_3
b) oxalato
c) F^-
d) CO
e) CN^-
10. Quais as principais contribuições da TCL?
11. Quais as modificações introduzidas na teoria do campo cristalino que levaram a criação da teoria do campo ligante?

PRÓXIMA AULA

Carcacterização de complexos de níquel, cobre e cobalto.

REFERÊNCIAS

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 3. ed., Porto Alegre: Bookman, 2003.
FARIAS, R. F.; et al. Química de Coordenação: **Fundamentos e Atualidades**. Campinas: Editora Átomo, 2005.
BASOLO, F.; JOHNSON, R. **Coordination Chemistry**, Editorial Reverté, 1978.
COSTA, W. E. **Aspectos básicos sobre compostos de coordenação e funções de onda angulares**. São Luis: editora da UFMA, 2004.
COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; **Química Inorgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 1978.
HUHEEY, J. E. **Inorganic Chemistry**: Principles of Structure and Reactivity, 1976.